干旱区地理
ARID LAND GEOGRAPHY

敦煌莫高窟大气可吸入颗粒物的化学元素特征

徐瑞红[1,2]， 武发思[1,5]， 汪万福[1,3,5,*]， 贺东鹏[1,2]， 杨小菊[1]，
张国彬[1]， 康世昌[3]， 李潮流[4]

（1 敦煌研究院国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心，甘肃 敦煌 736200；2 敦煌研究院文物保护技术服务中心，甘肃 敦煌 736200；3 中国科学院西北生态环境资源研究院，甘肃 兰州 730000；4 中国科学院青藏高原研究所，北京 100029；5 兰州大学细胞活动与逆境适应教育部重点实验室，甘肃 兰州 730000）

摘　要：利用电感耦合等离子体质谱仪测定了敦煌莫高窟洞窟内外大气可吸入颗粒物中27种元素的质量浓度。结果表明：典型地壳元素Na、Mg、Al、K、Ca、Fe占测定元素总质量浓度的96%以上。通过洞窟内外$PM_{2.5}$与$PM_{10-2.5}$中元素质量浓度对比发现，Li、Na、Mg、K、Ca、Co、Ni、Zn、Sr、Cs、Ba、U等元素主要存在于$PM_{10-2.5}$中。沙尘天气时，洞窟外环境中的Co、Ga、As、Cs、Ba元素质量浓度降低，表明沙尘过程对这些元素有稀释作用。富集因子分析显示，洞窟内外可吸入颗粒物中B、Na、Ca、Mn、Cu、Zn、As、Sr、Tl、Pb、Bi、U的EF值均大于10，表明人类活动产生的污染物对以上元素的富集起主要作用。富含Ca、Mn、Cu、Zn、As、Pb等元素的矿物颜料在洞窟壁画制作中被大量使用，其对区域环境大气可吸入颗粒物微量元素的富集也有一定的贡献作用。游客数量与洞窟内外元素Bi浓度存在较显著的线性关系，表明环境中的Bi元素浓度变化受游客活动影响。本研究首次对莫高窟大气可吸入颗粒物中元素含量进行了监测和分析，研究成果为石窟文物及其赋存环境中可吸入颗粒物污染的治理及控制提供了科学依据。

关 键 词： 敦煌莫高窟；可吸入颗粒物；化学元素；富集因子
文章编号：

随着大气颗粒物对环境影响研究的深入，大气颗粒物对文物赋存环境的影响也越来越受到国内外文物保护专家的关注。由于保存方式和条件等限制，大多数文物古迹都暴露在空气中，易遭受各种自然灾害的破坏，开展科学和预防性保护已迫在眉睫[1-2]。大气悬浮颗粒物对气溶胶的化学组成、空气质量和气候改变有重要影响[3]，从而威胁着文物的长久保存。早在19世纪中叶，英国国家美术馆就已经开始研究室内环境空气对文物的腐蚀作用[4]。2012年，POTGIETER-VERMAAK等[5]在阿尔罕布拉宫遗址中采集空气颗粒物样品，利用显微拉曼光谱(MRS)和电子探针X射线微量分析技术(EPXMA)对其成分进行分析，表明其中所含的某些化学成分对遗址保护存在负面影响。ANAF等[6]在2015年，对4个比利时文化遗产建筑物室内的大气降尘中易溶盐做了深入研究，将水平表面与垂直表面采集的降尘样品中易溶盐组分进行比较，发现水平采集的样品中含有的氯离子多于垂直采集的样品。国内有研究表明，大气中的SO_2是造成彩绘文物的漆层表面受到侵蚀从而形成微小坑和裂隙的原因之一[7]。李华等人对秦俑博物馆和汉阳陵遗址室内微气候条件、气溶胶质量浓度以及化学组成特征进行了深入的研究，并通过探讨其在1989—2013年间的演化，并将秦俑一号坑环境条件与汉阳陵博物馆进行对比，从而评价博物馆的旅游规划和环境改善政策对文物保护大气环境的长期影响[8-9]。曹军骥等[10]对西汉张

收稿日期： 2019-09-20； **修订日期：** 2020-06-10
基金项目： 国家科技支撑计划项目(2013BAC07B02)；国家自然科学基金项目(31560160)；甘肃省科技计划项目(18JR3RA004)、中国科学院STS项目(29Y829731)、甘肃省文物局课题(201609)共同资助
作者简介： 徐瑞红(1986-)，女，汉族，甘肃敦煌人，工程师，主要从事遗产地环境监测研究.E-mail: lqqyzj@126.com
***通讯作者：** 汪万福，E-mail: wwanfu@hotmail.com

安世墓园中一座未被盗掘的墓室内大气环境进行了污染物监测，为之后的考古发掘提供科学依据。

敦煌莫高窟是世界著名文化遗产。由于地处库姆塔格沙漠边缘，常年干旱少雨，春、夏两季极易出现沙尘天气。大风及沙尘加速了崖体及洞窟内壁画、彩塑的侵蚀和污染[11-13]。近年来，本课题组对莫高窟洞窟内、外大气颗粒物 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 质量浓度季节性变化，易溶盐离子动态分布及颗粒物中微生物群落特征进行了监测和分析[14-16]。然而对大气颗粒物中的元素组成及其危害壁画机理方面尚未展开深入分析。已有研究表明，大气中颗粒物粒径越小，越容易吸附空气中的有害物质，吸附在文物表面后，加速了文物病害的发生，颗粒物中富集的Fe、Mn元素的微粒会催化、加速污染气体和文物表面材料的化学反应[17]。与此同时，沙尘天气对空气颗粒物元素种类及含量影响尚不明确，因此研究莫高窟窟区环境中可吸入颗粒物的化学元素组成及变化规律尤为必要。

本文通过对敦煌莫高窟洞窟内外可吸入颗粒物的监测，并对其中27种元素的含量进行测定，以研究在季节、气候、人类活动等因素影响下，莫高窟窟区环境中可吸入颗粒物元素组成变化，以及沙尘天气和游客对可吸入颗粒物元素浓度的影响，旨在为莫高窟文物及其赋存环境保护提供科学的大气环境数据。

1 样品采集与分析

1.1 采样点设置

为研究莫高窟窟区可吸入颗粒物中元素的季节变化特征和受人类活动的影响，选择游客活动频繁的第16窟洞窟内和洞窟外气象站作为采样地点，采样高度距离地面均为2 m。采样点位置如图1所示。

1.2 样品采集

使用大气颗粒物采样器(Dichotomous Partisol-Plus Model 2025, Thermo Scientific, USA)采集大气颗粒物样品，该仪器可同时采集 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10-2.5}$ 两种样品，通过公式计算，可获得 PM_{10} 的数据结果，流速分别为 15 L·min^{-1} 和 1. 67 L·min^{-1}。大气颗粒物样品收集使用聚四氟乙烯膜(Whatman, USA)，直径为47 mm。

颗粒物样品采集时间为2014年4月中旬至2014年12月下旬。根据环境空气质量设置采样时长，春季(4月)和夏季(6月、7月、8月)采样时长为24~48 h；在秋季(9月、10月、11月)和冬季(12月)，采样时长为96~168 h。敦煌在春夏两季经常出现沙尘天气，因此在沙尘暴和扬沙等特殊天气下，对洞窟内、外的大气颗粒物进行单独采集，采集时间设置为沙尘开始至结束的时间段内。

采样前，将滤膜置于干燥皿中平衡48 h，使用分析天平(auy220, SHIMADZU, JPN)称量，称量3次，以3次的质量差在±0.4 mg范围内为准，取3次质量的平均值，记录数据。

采样后，将滤膜置于干燥皿中平衡48 h，同采样前滤膜称重一样，称量并记录数据。称量后的滤膜独立放置在干净的滤膜盒中，密封后置于冰箱里，4 ℃保存至分析。

1.3 样品元素分析

剪取一半采集了颗粒物样品的聚四氟乙烯膜，

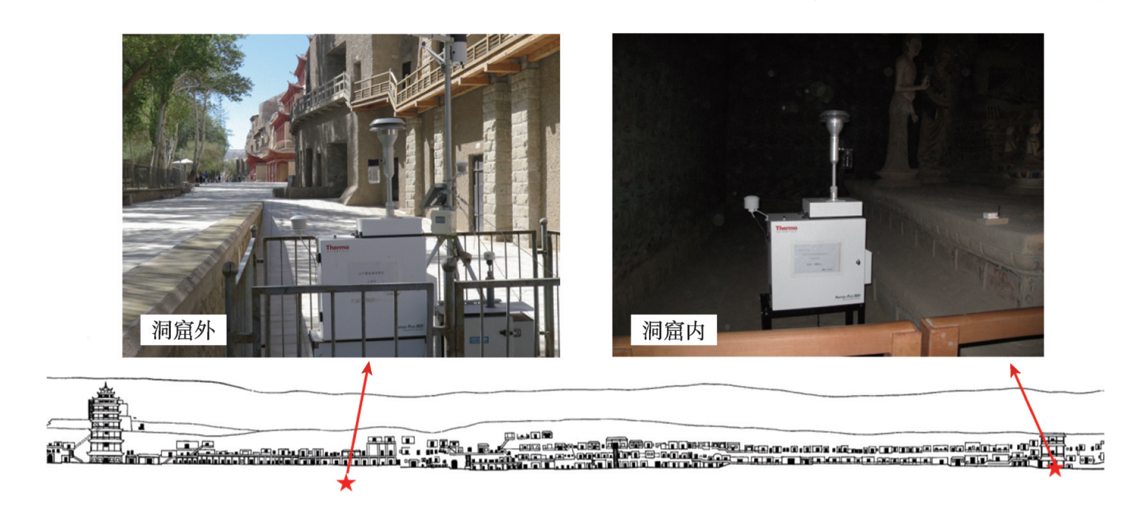


图1 莫高窟大气颗粒物采样位点示意图

Fig. 1 Diagram of atmospheric particulates sampling site at Mogao Grottoes

放置于特定容器中，加入15 mL 5 % HNO_3浸泡15 min，超声提取15～20 min，设定温度为45～50 ℃。将浸泡有滤膜的容器取出，充分振荡摇匀后，再次超声提取30 min。超声结束后，待容器中的溶液降至室温，将溶液进行过滤，使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, X-7, Thermo Elemental, USA)，测定颗粒物中的Li、Be、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、Pb、Bi、Th、U等27种元素的质量浓度(ng·m^{-3})。

2 结果与分析

2.1 莫高窟可吸入颗粒物元素组成分析

在2014年4月至12月期间，对莫高窟第16窟内、外环境可吸入颗粒物$PM_{2.5}$和$PM_{10-2.5}$进行春、夏、秋、冬4个季节的采集，共计16次，其中沙尘天气样品5次。各季节采样次数分别为3、7、3、3次。分析样品中27种元素的质量浓度如表1所示。洞窟外与洞窟内质量浓度最高的元素为Na、Mg、Al、K、Ca、Fe，这六种元素均为典型的地壳元素。这些元素在洞窟外样品中的含量为96.6 %，在洞窟内样品中的含量为96.4 %，洞窟内、外差别不大。其中，Ca元素质量浓度最高，洞窟外和洞窟内PM_{10}中的质量浓度分别为3 397.780 8 ng·m^{-3}和2 985.030 8 ng·m^{-3}，所占比例非常高，这与PIPAL(2014)在世界遗产地阿格拉的研究结果相似[18]。莫高窟距离敦煌市区约25 km，周围是戈壁沙漠，无工业污染源，因此这些地壳元素的来源主要为自然源。

结果表明，沙尘天气对元素Li、Be、Al、Sc、Fe、Ni、Zn、Sr、Na、K、Ca的质量浓度影响较大，以沙尘天气时PM_{10}为例(图2)，尤其是Li、Be、Zn等元素，质量浓度增加达4倍以上。沙尘暴期间，来自库木塔格

表1 洞窟外、第16窟洞窟内可吸入颗粒物PM_{10}和$PM_{2.5}$元素质量浓度 / ng·m^{-3}

Tab.1 Element mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at outside Mogao Grottoes and inside of Cave 16 / ng·m^{-3}

元素	洞窟外$PM_{2.5}$	洞窟外PM_{10}	第16窟内$PM_{2.5}$	第16窟内PM_{10}
Zn	4.912 6	21.698 7	5.106 7	15.109 1
Na	261.950 4	975.851 3	232.553 4	925.587 8
Li	0.103 9	0.315 5	0.121 4	0.258 1
Sr	12.512 5	37.107 5	10.838 4	30.110 3
Be	0.003 9	0.011 7	0.005 3	0.009 8
Ca	1 277.840 7	3 397.780 8	1 118.203 7	2 985.030 8
Ba	8.842 5	23.073 6	8.881 9	21.943 2
U	0.076 1	0.169 2	0.072 8	0.196 2
Mg	94.380 3	187.924 7	78.589 7	188.891 6
Sc	0.066 3	0.130 7	0.066 3	0.118 2
Al	167.537 8	323.343 7	185.570 8	320.289 3
K	82.791 0	152.489 3	84.477 9	180.128 0
Ni	0.384 5	0.691 3	0.393 4	0.859 5
Fe	146.834 4	252.129 7	137.790 9	216.072 7
B	2.558 7	4.110 1	2.628 4	4.096 8
Rb	0.538 8	0.863 6	0.497 8	0.895 7
Th	0.045 1	0.072 2	0.042 2	0.066 7
Ga	0.064 7	0.094 2	0.063 5	0.089 5
Co	0.240 3	0.326 8	0.236 3	0.484 5
Cr	0.315 1	0.407 0	0.353 3	0.492 1
Mn	61.293 5	79.136 1	50.208 7	69.271 6
Cu	1.084 5	1.294 6	1.207 6	1.922 2
As	0.679 5	0.802 7	0.666 9	0.816 7
Cs	0.207 8	0.236 0	0.172 8	0.195 0
Tl	0.039 2	0.042 7	0.033 1	0.036 6
Bi	0.079 6	0.086 1	0.095 5	0.101 2
Pb	27.980 7	29.747 9	22.516 1	24.601 7

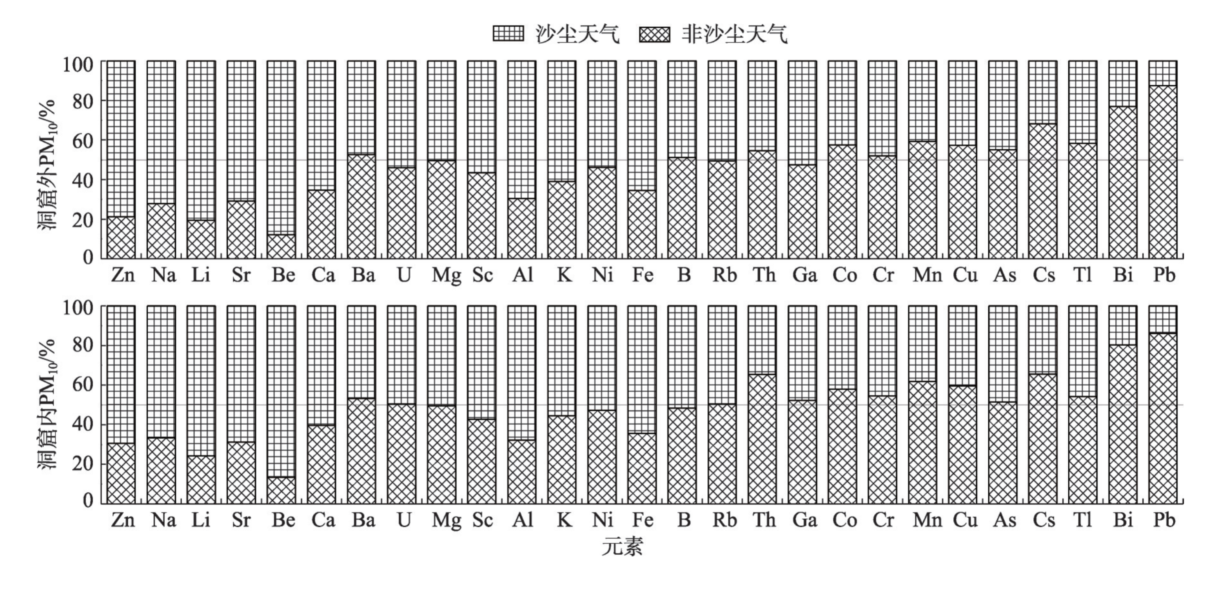


图2　洞窟外、第16窟洞窟内非沙尘天气和沙尘天气占PM_{10}元素浓度质量百分比

Fig.2　Mass concentrations parcentage of elements in PM_{10} collected at outside Mogao Grottoes(a) and inside of Cave 16(b)

沙漠的大气颗粒物向东北方向输送，从而使莫高窟环境大气颗粒物质量浓度增加。在大气气溶胶运移过程中，可能携带的某些污染物质，这是导致莫高窟大气颗粒物中这些有害元素浓度增加的原因之一。沙尘天气期间，Ca元素质量浓度增加最大，洞窟外和第16窟洞窟内浓度分别为4 804.542 4 $ng\cdot m^{-3}$和3 804.910 3 $ng\cdot m^{-3}$，这与北方地区的含钙矿物较多有关[19]，通过强对流天气，长途运输到莫高窟窟区环境中。元素Cr、Mn、Co、Cu、As、Cs、Ba、Tl、Pb、Bi、Th的质量浓度在沙尘天气时均有所降低，其中降幅最大的是Pb，洞窟外和第16窟洞窟内浓度仅为6.323 8 $ng\cdot m^{-3}$和5.797 3 $ng\cdot m^{-3}$。沙尘过程中较强的空气流动对这些元素有稀释作用[20-21]，从而降低了该元素在可吸入颗粒物中的质量浓度。而元素B、Ga、Rb、U、Mg的质量浓度变化不明显，基本不受沙尘过程影响。

2.2　PM_{10}元素浓度质量的季节变化趋势

莫高窟2014年春、夏、秋、冬四季洞窟外与第16窟洞窟内$PM_{2.5}$、PM_{10}浓度比较如图3所示，在季节变化上，洞窟外环境和第16窟洞窟内环境大气颗粒物浓度$PM_{2.5}$与PM_{10}变化趋势基本一致，受沙尘暴这样极端天气的影响，在春、夏两季的波动性较强，秋、

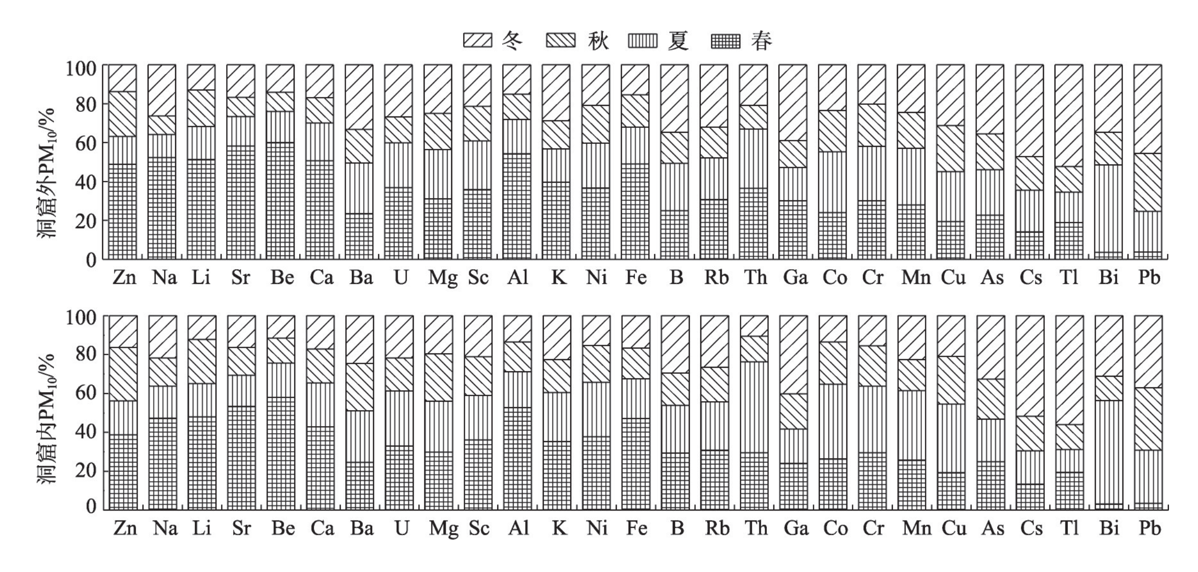


图3　洞窟外、洞窟内PM_{10}中各元素浓度质量百分比的季节变化

Fig.3　Mass concentrations percentage of elements in different season PM_{10} collected at external Mogao Grottoes (a) and inside of Caver 16(b)

冬两季较为平稳。

Li、Be、Al、Sc、Cr、Fe、Ni、Zn、Rb、Sr、U、Na、K、Ca等元素的浓度均是春季高冬季低的特点，这些元素的最高值均出现在春季如表2所示。浓度质量最高的三个元素为Ca、Na、Al，洞窟外环境浓度值分别为7 302.908 1 ng·m^{-3}、2 355.171 7 ng·m^{-3}、756.188 5 ng·m^{-3}，第16窟窟内浓度值分别为5 247.466 8 ng·m^{-3}、1 910.129 4 ng·m^{-3}、723.574 1 ng·m^{-3}。B、Sc、Ga、As、Cs、Tl、Pb等元素的浓度均有春季低冬季高的特点，尤其是Pb元素，冬季浓度窟外和第16窟内分别为54.286 4 ng·m^{-3}和35.09 ng·m^{-3}，为春季的10倍以上，这与Singh等（2012）在印度泰姬陵得到的研究结果相似[22]。Cs和Tl元素的最高值也出现在冬季。As、Pb、Cr等元素常富集于燃煤排放的可吸入颗粒物上[23]，莫高窟景区，在冬季处于旅游淡季，游客及来往车辆较少，但窟区周边15 km左右的农村开始燃煤取暖，与燃煤相关的元素（如As、Pb）浓度随之升高[24]；元素Mn、Co、Cu、Bi等在夏季浓度最高；窟外和窟内元素Th的浓度不同，洞窟外夏季浓度较高，洞窟内春季浓度较高；Ba元素和Mg元素浓度变化不明显。

2.3 各元素在粗颗粒物（$PM_{10-2.5}$）和细颗粒物（$PM_{2.5}$）中含量的变化趋势

可吸入颗粒物PM_{10}按照粒径的不同又分为两个部分，一是粒径在10～2.5 μm范围内的粗颗粒物（$PM_{10-2.5}$），二是粒径小于2.5 μm的细颗粒物（$PM_{2.5}$）。对莫高窟2014年洞窟内、外细颗粒物（$PM_{2.5}$）与粗颗粒物（$PM_{10-2.5}$）中元素质量浓度进行分

表2 洞窟外、洞窟内PM_{10}中各元素质量浓度的季节变化 / ng· m^{-3}

Tab.2 Mass concentrations of elements in different season PM_{10} collected at external Mogao Grottoes and inside of Caver 16 / ng· m^{-3}

元素	洞窟外				第16窟洞窟内			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
Zn	47.518 8	13.910 6	22.309 3	13.440 5	25.386 9	11.360 8	18.017 3	10.669 2
Na	2 355.171 7	529.080 8	434.852 9	1 179.993 6	1 910.129 4	670.350 2	582.152 0	880.036 5
Li	0.702 8	0.232 8	0.258 7	0.177 8	0.536 5	0.192 2	0.254 3	0.137 2
Sr	95.825 3	24.914 2	16.518 1	27.430 1	70.579 9	21.223 0	19.001 2	21.486 8
Be	0.030 7	0.008 2	0.005 1	0.007 2	0.024 7	0.007 5	0.005 5	0.004 9
Ca	7 302.908 1	2 787.277 7	1 880.997 7	2 433.944 0	5 247.466 8	2 756.550 7	2 135.605 6	2 105.140 4
Ba	21.425 4	23.799 8	15.849 2	30.251 7	21.301 2	22.871 3	21.127 7	21.235 3
U	0.253 9	0.159 4	0.091 6	0.184 9	0.250 8	0.214 8	0.129 1	0.165 0
Mg	232.612 1	189.733 3	139.580 2	187.361 8	223.994 3	194.467 9	182.739 0	146.929 8
Sc	0.186 6	0.131 0	0.093 1	0.111 7	0.174 2	0.110 3	0.096 7	0.101 8
Al	756.188 5	247.230 2	181.310 5	210.130 1	723.574 1	252.698 0	208.635 3	186.371 7
K	261.959 9	113.837 3	95.444 9	190.251 1	254.337 2	180.537 9	122.144 4	162.946 1
Ni	1.031 9	0.650 9	0.547 2	0.589 2	1.261 3	0.933 1	0.635 9	0.509 2
Fe	526.120 3	203.573 7	177.338 3	166.227 7	427.533 6	184.661 2	143.644 2	150.333 9
B	4.126 1	4.036 2	2.630 8	5.746 1	4.826 1	4.039 3	2.744 3	4.854 2
Rb	1.099 9	0.766 7	0.570 9	1.146 4	1.101 0	0.894 9	0.637 1	0.950 7
Th	0.099 4	0.082 5	0.033 3	0.056 7	0.064 5	0.102 6	0.028 9	0.023 0
Ga	0.122 6	0.069 9	0.056 4	0.159 5	0.092 6	0.068 6	0.069 4	0.155 5
Co	0.295 4	0.384 8	0.259 3	0.290 3	0.449 7	0.657 0	0.369 3	0.232 0
Cr	0.476 7	0.440 8	0.345 9	0.319 7	0.532 1	0.617 6	0.372 4	0.278 9
Mn	84.514 6	88.281 8	55.373 6	74.156 6	64.296 8	89.303 1	40.064 8	56.712 7
Cu	0.994 8	1.322 5	1.209 0	1.610 1	1.339 6	2.463 0	1.708 4	1.456 8
As	0.738 2	0.758 1	0.602 9	1.157 6	0.839 7	0.740 1	0.692 4	1.096 9
Cs	0.135 0	0.207 6	0.166 8	0.456 3	0.111 1	0.144 4	0.149 2	0.433 0
Tl	0.035 5	0.029 4	0.024 8	0.098 7	0.032 7	0.019 8	0.021 6	0.094 4
Bi	0.010 2	0.128 9	0.047 9	0.099 8	0.009 9	0.167 8	0.039 7	0.098 4
Pb	4.418 5	24.932 2	35.636 1	54.286 5	3.326 4	25.888 2	30.208 9	35.092 6

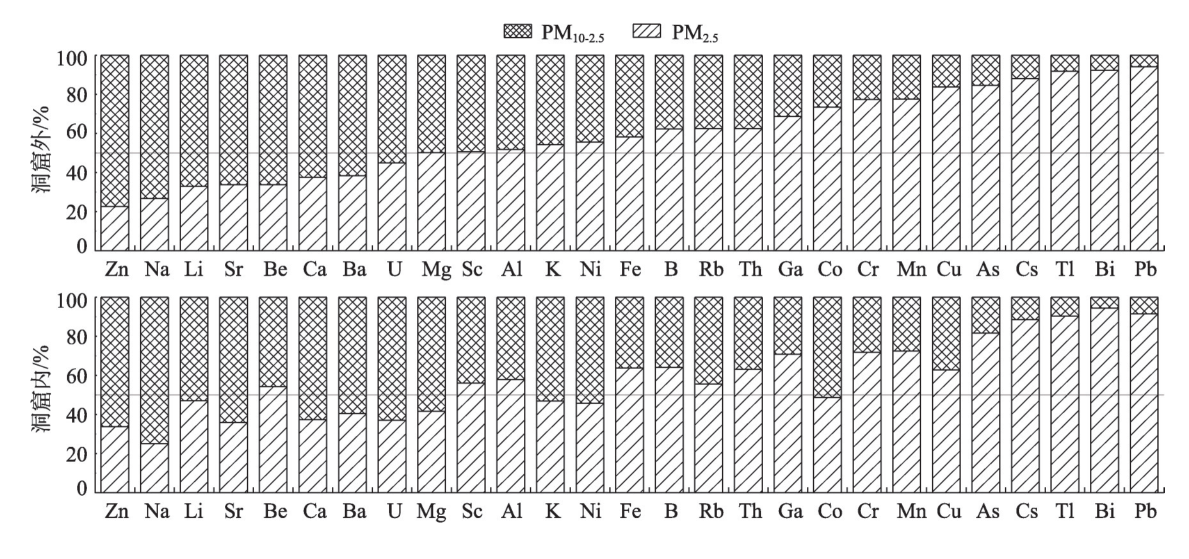


图4 洞窟外、洞窟内各元素在$PM_{2.5}$和$PM_{10-2.5}$所占质量百分比

Fig.4 Mass concentrations percentage of elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ collected at external Mogao Grottoes (a) and inside of Cave 16(b)

析，如图4所示。洞窟内、外的大气颗粒物中，Zn、Na、Li、Sr、Ca、Ba、U等元素主要存在于粗颗粒物($PM_{10-2.5}$)中，但洞窟内各元素比例较洞窟外存在一定差异；元素Fe、B、Rb、Th、Ga、Cr、Mn、Cu、As、Cs、Tl、Bi、Pb等主要分布于细颗粒($PM_{2.5}$)中。洞窟内元素Be在粗、细颗粒物中分布情况与洞窟外相反，在洞窟外样品中，粗颗粒物中的Be元素浓度大于细颗粒物，浓度分别为0.007 7 ng·m^{-3}和0.003 9 ng·m^{-3}，洞窟内粗颗粒物中的浓度为0.004 5 ng·m^{-3}，细颗粒物中的浓度为0.005 3 ng·m^{-3}，所占的百分比差距不大。Be是目前已确认的致癌元素之一，由于其为轻金属，极易飘逸到空气中，因此对人体危害极大[25]。大气中Be元素的主要来源是煤和石油等矿物燃料的开发利用[26]。莫高窟壁画所使用的一些颜料中含有极微量的Be元素[27]，这有可能是莫高窟大气颗粒物中Be元素的来源之一。在洞窟内外样品中，元素K在粗、细颗粒物中所占的百分比差别不大，说明粒径对该元素在空气颗粒物中富集影响很小。

将非沙尘天气样品中的元素质量浓度与沙尘天气样品进行对比(图5)，分析结果如下。窟外环境中，在沙尘天气时除了Na、Li、Sr、Be、Ca这五种元素在粗颗粒物中的百分比有所减少外，其余元素在粗颗粒物中的百分比均有不同程度的增加，尤其是Th元素，非沙尘天气时其浓度为0.016 3 ng·m^{-3}，沙尘天气时的浓度为0.045 3 ng·m^{-3}。窟内环境中，沙尘天气对元素百分比的影响不明显，元素Be、Mn、Cs在粗颗粒物中所占的百分比有所增加，元素Fe、Rb在粗颗粒物中所占的百分比明显减少。

通过对比洞窟内、外粗颗粒物($PM_{10-2.5}$)与细颗粒物($PM_{2.5}$)中元素质量浓度所占比例发现，Li、Na、Mg、K、Ca、Co、Ni、Zn、Sr、Cs、Ba、U等元素主要存在于粗颗粒物中，在沙尘天气下，这些元素在洞窟内增加的幅度远低于洞窟外，第16窟洞窟门窗和洞窟内较长的甬道对$PM_{10-2.5}$的传输起到了阻滞作用。沙尘天气时，洞窟外环境中的Co、Ga、As、Cs、Ba元素质量浓度降低，说明沙尘过程对这些元素有稀释的作用；而汽车尾气污染主要元素Cu、Zn、Pb在沙尘天气时普遍升高，这可能是受强对流天气过程和风向影响，尾气污染元素从外部或敦煌市区被输送到莫高窟窟区环境。

2.4 游客活动与颗粒物中元素质量浓度的相关性

采样期间的游客数量与窟内外粗颗粒物($PM_{10-2.5}$)、细颗粒物($PM_{2.5}$)中各元素进行相关性分析。结果表明，27种元素中，只有元素Bi与游客参观人数呈正相关如图6所示。元素Bi主要存在于$PM_{2.5}$中，沙尘天气时其质量浓度明显降低，且在粗颗粒物中含量有所增加，说明强对流天气对元素Bi有稀释作用，对于细颗粒物中的元素Bi来说，这一作用更加明显。由此可知，游客的参观活动对窟区环境中的Bi元素具有一定的贡献。元素Bi是一种无毒的、无致癌性的元素，被广泛应用于冶金、化工、电子、宇航、医药等领域。氯氧化铋是一种具有珍珠光泽的颜料，由于其无毒的特性，被广泛用于各种化妆品中[28]。莫高窟窟区大气环境中的一部分元素Bi极有可能来源于游客使用的化妆品中。

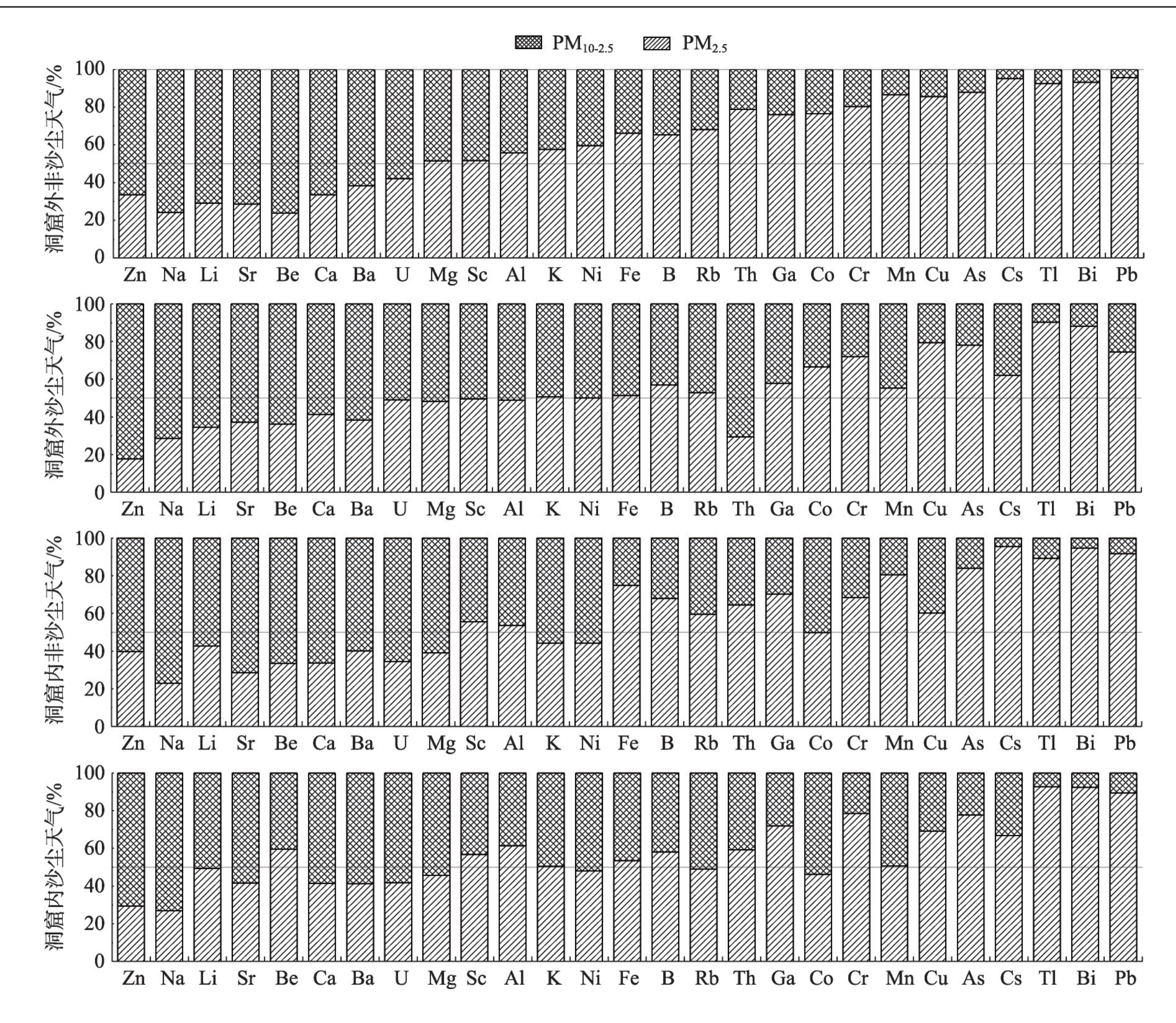


图5　非沙尘天气和沙尘天气时洞窟外、洞窟内各元素在$PM_{2.5}$和$PM_{10-2.5}$所占质量百分比

Fig.5　Mass concentrations percentage of elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ collected at external(a.normal weather; b.dust weather) and inside of Cave 16(c.normal weather; d.dust weather) in Mogao Grottoes

2.5　窟区可吸入颗粒物中元素富集因子分析

富集因子法(enrichment factor, *EF*)是ZOLLER等人在研究南极大气颗粒物中元素的来源时首次提出的[29]，它是用于研究大气颗粒物中元素的富集程度，判断和评价其来自自然源还是人为源的一种方法[30]。富集因子可表示为：

$$EF_X = \frac{(C_X/C_R)_{aerosol}}{(C_X/C_R)_{crust}} \tag{1}$$

式中：C_X代表待检验的元素，C_R代表参考元素，EF_X指待评价元素的富集因子值。关于参比元素，常选用地壳中普遍大量存在的，人为干扰小、化学性质稳定、不易挥发的元素。通常选用三种地壳元素Fe、Al、Si中的一个作为参考元素，本次研究选择Al作为参考元素[31]，分析结果如图7所示。

通常情况下当元素的富集因子值小于10时，说明该元素来源于地壳，主要是由土壤或岩石风化的尘埃进入大气中造成的；若该值大于10，则可认为该元素被富集了，可能与人为污染源有关[30]。

富集因子分析显示，洞窟外与洞窟内可吸入颗粒物中元素的富集程度基本保持一致。有13种元素的富集因子值＞10，按照递减的排序，依次是Cs、Co、Ni、Mg、Sc、Li、Rb、K、Fe、Th、Cr、Be、Ga，这些元素主要来源于地壳；有12种元素的EF值均大于10，按照递增的排序，依次是Cu、U、As、Tl、Ca、Na、B、Mn、Sr、Bi、Zn、Pb，其中Zn、Sr、Bi的*EF*值大于30，Pb的EF值大于250，表明人类污染物的排放导致了以上元素的富集。有研究表明，Zn和Pb的主要污染来源是燃煤和汽车尾气；Cu主要来自燃油、垃圾焚烧和金属冶炼；Co、Ca、Sr、U主要来源是土壤；Mn和As的污染来源是燃煤[32-35]。Pb元素是一种作用持久的有毒元素，在我国的环境空气质量标准中是唯一规定受限浓度的重金属元素，机体摄入过量的Pb

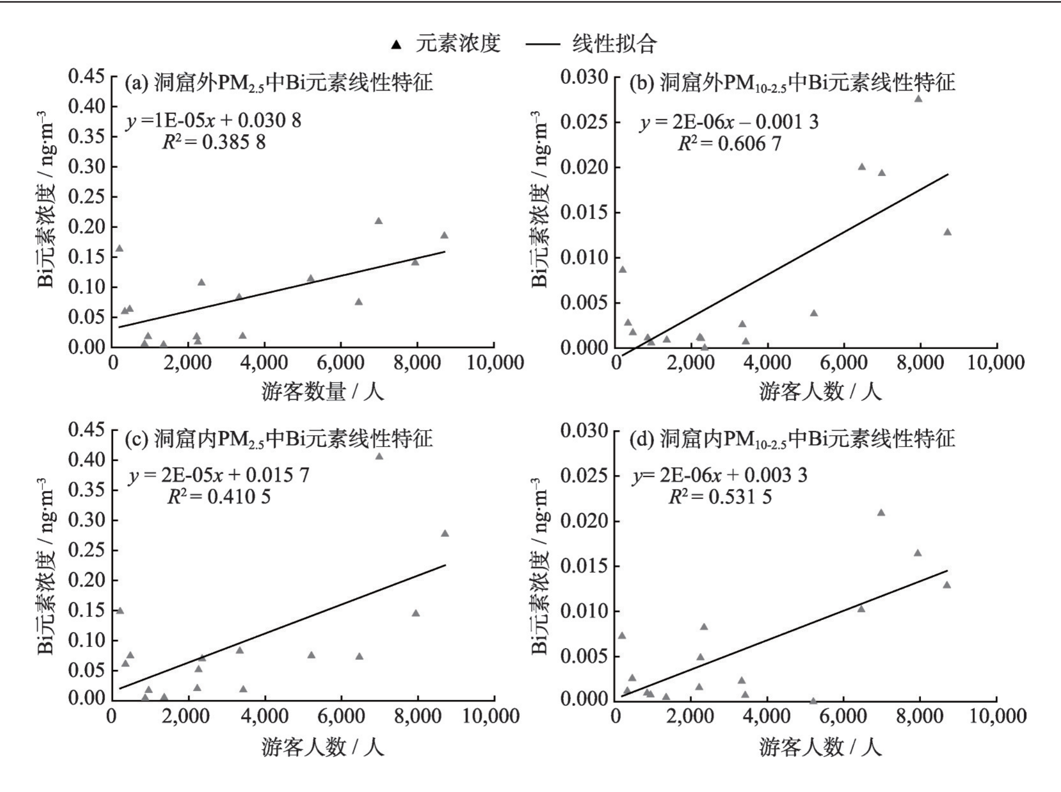


图6 游客数量与元素Bi的相关性

Fig.6 Mass concentrations of Bi and tourist regressing analysis(a.linear feature of Bi in $PM_{2.5}$ at externa Mogao Grottoes; b. linear feature of Bi in $PM_{10-2.5}$ at externa Mogao Grottoes; c. linear feature of Bi in $PM_{2.5}$ at inside of Cave 16; d. linear feature of Bi in $PM_{10-2.5}$ at inside of Cave 16)

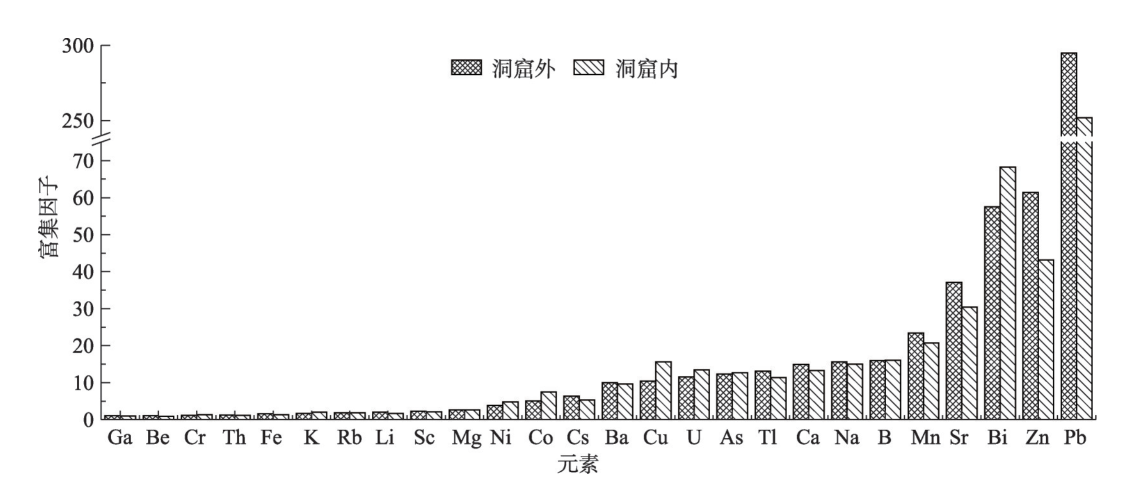


图7 洞窟内外可吸入颗粒物元素的富集因子

Fig.7 Enrichment factors of element in PM_{10} regressing analysis at outside and inside of Cave 16 in Mogao Grottoes

可导致多器官系统损伤尤其是对脑、肾、血液系统毒害作用最为明显[25, 36-38]。因此,这一结果应引起重视,分析污染源并加以治理。其中元素Bi、B、As、U、Cu、Co、Ni、Rb、K、Cr,洞窟内的富集因子值高于洞窟外值,表明洞窟内环境对这些元素的富集有一定的影响。富含Ca、Mn、Cu、Zn、As、Pb等元素的矿物颜料(如石膏:$CaSO_4·2H_2O$,石青:$2CuCO_3·Cu(OH)_2$,雄黄:AsS,铅丹:Pb_3O_4等)在洞窟壁画制作中被大量使用[27],其对环境气溶胶微量元素的富集也可能有一定的贡献作用,当大量游客进入洞窟内参观活动时,会不断造成洞窟内地面颗粒物的悬浮。元素Ba,洞窟外富集因子值大于10,洞窟内值小于10,表明该元素的富集与洞窟外环境的人类活动有关。

3 结 论

本研究首次对敦煌莫高窟第16窟洞窟内及洞窟外环境可吸入颗粒物中27种元素进行了采样分析。初步得到如下结论：

（1）洞窟外和洞窟内可吸入颗粒物PM_{10}中元素Li、Be、Al、Sc、Cr、Fe、Ni、Zn、Rb、Sr、U、Na、K、Ca等在春季浓度高，冬季浓度低；B、Sc、Ga、As、Cs、Tl、Pb等元素春季浓度低，冬季浓度高，尤其是Pb元素，冬季浓度约为春季的10倍以上。

（2）Li、Na、Mg、K、Ca、Co、Ni、Zn、Sr、Cs、Ba、U等元素主要存在于$PM_{10-2.5}$中，在沙尘天气下，这些元素在洞窟内增加的幅度远低于洞窟外，洞窟门窗和甬道对$PM_{10-2.5}$的传输有阻滞作用。沙尘天气时，洞窟外Co、Ga、As、Cs、Ba元素浓度降低，沙尘天气过程对这些元素有稀释作用。

（3）元素Bi与游客参观人数呈较显著的正相关性，富集因子值高于10，且洞窟内高于洞窟外，大量游客参观活动对窟区环境中的Bi元素富集有贡献。

（4）元素Cs、Co、Ni、Mg、Sc、Li、Rb、K、Fe、Th、Cr、Be、Ga在洞窟内、外的富集因子值均小于10，这些元素主要来源于地壳；元素B、Na、Ca、Mn、Cu、Zn、As、Sr、Tl、Pb、Bi、U的*EF*值均大于10，人类活动产生的污染物排放对以上元素的富集有较大影响。

参考文献(References)

[1] 王旭东. 西北地区石窟与土建筑遗址保护研究的现状与任务[J]. 敦煌研究, 2012, 38(19): 19–20. [WANG Xudong. The condition and tasks about the conservation of Grottoes and earthen architecture sites at northwest China[J]. Dunhuang Research, 2007, (5): 6–11, 112.]

[2] 汪万福. 敦煌莫高窟风沙危害及防治[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 29–38. [WANG Wanfu. Sand hazards and prevention in Mogao Grottoes, Dunhuang[M]. Beijing: Science Press, 2018: 29–38.]

[3] 田磊, 张武, 常倬林, 等. 河西走廊干旱区春季沙尘气溶胶干散射的影响初步研究[J]. 干旱区地理, 2018, 41(5): 923–929. [TIAN Lei, ZAHGN Wu, CHANG Zhuolin, et al. Influence of spring dust aerosol on radiation over the arid area in Hexi Corridor [J]. Arid Land Geography, 2018, 41(5): 923–929.]

[4] BROUGHTON L. Report of commission on the site for a new National Gallery[J]. British Sessional Papers, House of Commons, Session, 1875, 2: 24.

[5] POTGIETER- VERMAAK S, HOREMANS B, ANAF W, et al. Degradation potential of airborne particulate matter at the Alhambra monument: A Raman spectroscopic and electron probe X–ray microanalysis study[J]. Raman Spectrosc, 2012, 43: 1570–1577.

[6] ANAF W, BENCS L, VAN GRIEKEN R, et al. Indoor particulate matter in four Belgian heritage sites: Case studies on the deposition of dark-colored and hygroscopic particles[J]. Science of the Total Environment, 2015, 506–507: 361–368.

[7] 胡塔峰, 曹军骥, 李旭祥, 等. 秦始皇兵马俑博物馆室内含硫颗粒物的SEM–EDX研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5): 564–570. [HU Tafeng, CAO Junji, LI Xuxiang, et al. Microanalyses of S-containing indoor particles in emperor Qin's terra–cotta warrioes and horses museum with SEM–EDX[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007, 24(5): 564–570.]

[8] 李华, 胡塔峰, 曹军骥, 等. 秦俑博物馆室内气溶胶的演化特征及影响因素[J]. 科技导报, 2015, 33(6): 46–53. [LI Hua, HU Tafeng, CAO Junji, et al. Evolution of indoor aerosol in Emperor Qin´s Terracotta Museum and its influential factors[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(6): 46–53.]

[9] 李华, 胡塔峰, 杜维莎. 秦兵马俑和汉阳陵遗址保存环境之比较[J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(2): 53–60. [LI Hua, HU Tafeng, DU Weisha. Comparison of site environments of Emperor Qin´s Terracotta Warriors and Horses Museum and Han Yangling Museum[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2019, 31(2): 53–60.]

[10] 曹军骥, 杨军昌, 胡塔峰, 等. 西汉张安世墓葬M1墓室内的大气环境调查[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(2): 69–76. [CAO Junji, Yang Junchang, HU Tafeng, et al. Investigation on atmospheric environment in M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An–shi, Han Dynasty[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2013, 25(2): 69–76.]

[11] 汪万福. 敦煌莫高窟风沙危害与防治研究[D]. 北京; 中国科学院研究生院, 2006. [WANG Wanfu. A research on mobile sand threat and its control at Dunhuang Mogao Grottoes [D]. Beijing Graduate Univer sity of Chinese Academy of Sciences, 2006.]

[12] MIKAVAMA A, HOKOI S, OGURA D, et al. The effects of wind-blown sand on the deterioration of mural paintings in cave 285, in Mogao caves, Dunhuang[J]. Journal of Building Physics, 2018, 00(0): 1–20.

[13] 汪万福, 王涛, 张伟民, 等. 敦煌莫高窟风沙危害综合防护体系设计研究[J]. 干旱区地理, 2005, 28(5): 614–620. [WANG Wanfu, WANG Tao, ZHANG Weimin, et al. Study on the design of a comprehensive sand drift control system at Mogao Grottoes, Dunhuang[J]. Arid Land Geography, 2005, 28(5): 614–620.]

[14] 徐瑞红, 武发思, 张国彬, 等. 敦煌莫高窟大气颗粒物$PM_{2.5}$和PM_{10}浓度的季节变化分析[C]// 海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集, 2015: 400–407. [XU Ruihong, WU Fasi, ZHANG Guobing, et al. Study of seasonal changes in $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations

from atmospheric aerosol in Mogao Grottoes, Dunhuang[C]// Cross-strait Workshop for Aerosol Science & Technology, 2015: 400-407.]

[15] 杨小菊, 武发思, 徐瑞红, 等. 莫高窟环境气溶胶中水溶性离子分析[C] // 海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集, 2015: 423-430. [YANG Xiaoju, WU Fasi, XU Ruihong, et al. Study of characrerization of variation water-soluble ions of dust aerosol in Mogao Grottoes, Dunhuang[C] // Cross-strait Workshop for Aerosol Science & Technology, 2015: 423-430.]

[16] 武发思, 汪万福, 贺东鹏, 等. 基于454测序的莫高窟大气颗粒物中真菌群落特征分析[C] // 海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集, 2015: 364-372. [WU Fasi, WANG Wanfu, HE Dongpeng, et al. Analysis of funal community characteristics in atmospheric particulate matter of Mogao Grottoes based on 454 sequencing[C] // Cross-strait Workshop for Aerosol Science & Technology, 2015: 354-372.]

[17] CHRISTIAN B, RUDI V E. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides, atmospheric-revlevant processes and mechanisms[J]. Chemical Reviews, 1995, 95: 119-190.

[18] PIPAL A S. Study of mineral aerosols in fine($PM_{2.5}$) and coarse (PM_{10}) atmospheric particles over a World Heritage site at Agra, India[J]. International Journal of Environmental Technology & Management, 2014, 17(6): 538-553.

[19] KANAYAMA S, YABUKI S, YANAGISASA F, et al. The chemical and strontium isotope composition of atmospheric aerosols over Japan: the contribution of long-range-transported Asian dust(Kosa) [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(33): 5159-5175.

[20] WINCHESTER J W, LU Weixiu, REN Lixin, et al. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China[J]. Atmospheric Environment, 1981, 15(6): 933-937.

[21] 张仁健, 王明星, 蒲一芬, 等. 2000年春季北京特大沙尘暴物理化学特性的分析[J]. 气候与环境研究, 2000, 5(3): 259-266. [ZHANG Renjian, WANG Mingxin, PU Yifen, et al. Analysis on the chemical and physical properties of "2000. 4. 6" super dust storm in Beijing[J]. Climatic and Environmental Research, 2000, 5 (3): 259-266.]

[22] SINGH R, SHARMA B S. Composition, seasonal variation, and sources of PM_{10} from world heritage site Taj Mahal, Agra[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2012, 184(10): 5945.

[23] 鲁静, 孙俊民, 邵龙义, 等. 燃煤排放可吸入颗粒物(PM_{10})中重金属元素分布与富集特征[J]. 地球化学, 2009, 38(2): 147-152. [LU Jing, SUN Junmin, SHAO Longyi, et al. Distribution and enrichment of heavy metal elements in inhalable particulate(PM_{10}) caused by coal combustion[J]. Geochimica, 2009, 38(2): 147-152.]

[24] LEE S, HAN C, SHIN D, et al. Characteristics of elemental and Pb isotopic compositions in aerosols($PM_{10-2.5}$) at the Ieodo Ocean Research Station in the East China Sea[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 154-164.

[25] 刘镜愉. 现代职业病诊疗手册[M]. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1997: 38-42, 75-79. [LIU Jingyu. Diagnosis and therapy handbook[M]. Beijing: Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College Press, 1997: 38-42, 75-79.]

[26] 李金香, 邱启鸿, 辛连忠, 等. 北京秋冬季空气严重污染的特征及成因分析[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 89-94. [LI Jinxiang, QIU Qihong, XIN Lianzhong, et al. The characteristics and cause analysis of heavy-air-pollution in autumn and winter in Beijing[J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(2): 89-94.]

[27] 李最雄. 丝绸之路石窟壁画彩塑保护[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 27-48. [LI Zuixiong. Conservation of the wall paintings and colored statues of the grottoes on the silk road[M]. Beijing: Science Press, 2005: 27-48.]

[28] 江涛宏. 打造铋王国[J]. 中国有色金属, 2014, (15): 39-43. [JIANG Taohong. Bismuth kingdom[J]. China Nonferrous Metals, 2014, (15): 39-43.]

[29] ZOLLER W H, GLADNEY E S, and DUCE R A. Atmospheri concentrations and sources of trace metals at the South Pole. [J]. Science, 1974, 183(4121): 198 - 200.

[30] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. [TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 07-209.]

[31] 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. [China National Environmental Monitoring Centre. Background value of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 29-483.]

[32] 王冠, 夏敦胜, 陈发虎, 等. 兰州市街道尘埃的元素空间变化特征研究[J]. 干旱区资源与环境, 2008, 22(6): 13-20. [WANG Guan, XIA Dunsheng, CHEN Fahu, et al. Spatial variation characteristics of elements of street dust in Lanzhou[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2008, 22(6): 13-20.]

[33] 杨丽萍, 陈发虎. 兰州市大气降尘污染物来源研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 499-502. [YANG Liping, CHEN Fahu. Study on the source apportionment of atmospheric dust pollutants in Lanzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(4): 499-502.]

[34] RAMÍREZ O, SÁNCHEZ A D L C, AMATO F, et al. Chemical composition and source apportionment of PM_{10} at an urban background site in a high-altitude Latin American megacity(Bogota, Colombia)[J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 142-155.

[35] CHENG X, HUANG Y, ZHANG S P, et al. Characteristics, Sources, and health risk assessment of trace elements in PM_{10} at an urban site in Chengdu, Southwest China[J]. Aerosol & Air Quality Research, 2018, 18(2): 357-370.

[36] 徐映如, 王丹侠, 张建文. PM_{10}和$PM_{2.5}$危害、治理及标准体系的概况[J]. 职业与健康, 2013, 29(1): 117-119. [XU Yingru, WANG Danxia, ZHANG Jianwen. General situation for the hazards, control and evaluation standard system of PM_{10} and $PM_{2.5}$[J]. Occupation and Health, 2013, 29(1): 117-119.]

[37] 刘爱明, 杨柳. 大气重金属离子的来源分析和毒性效应[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(9): 839-842. [LIU Aiming, YANG Liu. Source and toxic effects of heavy metal ions in atmosphere[J]. Jour-

nal of Environment and Health, 2011, 28(9): 839-842.]

[38] MEGIDO L, SUÁREZ-PEÑA B, NEGRAL L, et al. Suburban air quality: Human health hazard assessment of potentially toxic elements in PM_{10}[J]. Chemosphere, 2017, 177: 284-291.

Chemical elemental characteristics of atmospheric inhalable particulates in Dunhuang Mogao Grottoes

XU Rui-hong[1,2], WU Fa-si[1,5], WANG Wan-fu[1,3,5], HE Dong-peng[1,2], YANG Xiao-ju[1], ZHANG Guo-bin[1], KANG Shi-chang[3], LI Chao-liu[4]

(1 *National Research Center for Conservation of Ancient Wall Paintings and Earthen Sites of the Dunhuang Academy, Dunhuang* 736200*, Gansu, China;* 2 *Centre for Cultural Heritage Conservation Technology Services of the Dunhuang Academy, Dunhuang* 736200*, Gansu, China;* 3 *Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, University of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000*, Gansu, China;* 4 *Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029*, China;* 5 *MOE Key Laboratory of Cell Activities and Stress Adaptations, School of Life Sciences, Lanzhou University, Lanzhou* 730000*, Gansu, China*)

Abstract: This study investigates characteristics of atmospheric inhalable particulates in the Dunhuang Mogao Grottoes, a world cultural heritage site located at the western end of Hexi Corridor that is extremely dry. In this study, an atmospheric particulate sampler (Dichotomous Partisol - Plus Model 2025, Thermo Scientific, USA) was used to collect atmospheric particulate matter inside and outside the caves of Dunhuang Mogao Grottoes, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, X-7, Thermo Elemental, USA) was used to measure the mass concentrations of 27 elements. The results showed that the typical crustal elements (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe) accounted for more than 96% of the total mass concentration of the measured elements. The Ca content was the highest at approximately 60%. In sand dust weather conditions, the mass concentrations of Li, Be, Zn, and various other elements increased by a factor of fourcompared to sunny weather conditions, whereas the mass concentrations of Co, Ga, As, Cs, and Ba decreased.This indicates that sand dust weather has a greater impact on the concentrations of these elements. Additionally, the concentrations of B, Sc, Ga, As, Cs, Tl, Pb, and various other elements are low in spring but high in winter, which is possibly related to fossil fuel burning in winter in rural areas around the Mogao Grottoes. Enrichment factor (*EF*) analysis showed that the *EF* concentrations of B, Na, Ca, Mn, Cu, Zn, As, Sr, Tl, Pb, Bi, and U in inhalable particles were all greater than 10. This suggests that pollutants from human activity play a key role in the variation of these elements. The Pb element *EF* value exceeded 250, and mainsource of Pb and Zn isfossil fuel burning. This is the first study monitoring and analyzing thecontent of various elements in atmospheric inhalable particulate matter in the Dunhuang Mogao Grottoes, and these results provide scientific basis for the future treatment and control of inhalable particulate matter pollution at this site and the surrounding environment.

Key words: Dunhuang Mogao Grottoes; inhalable particulates; chemical elements; enrichment factor